

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210633

(P2001-210633A)

(43) 公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G 5 F 0 3 3
21/31		21/31	A 5 F 0 4 5
21/312		21/312	C 5 F 0 5 8
21/768		21/90	Q

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-18261(P2000-18261)

(22) 出願日 平成12年1月27日(2000.1.27)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 遠藤 弘樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 青木 泰一郎

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100085257

弁理士 小山 有

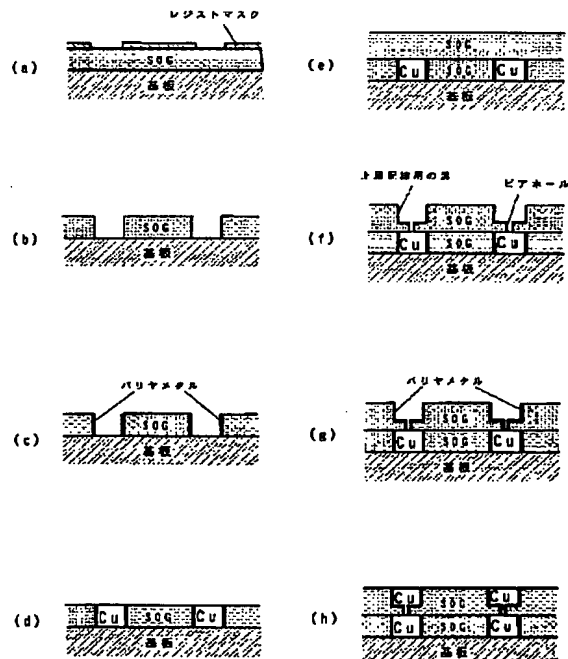
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 SOGをベークして層間絶縁膜を形成する際に、誘電率を低く維持する。

【解決手段】 塗膜が表面に形成された板状被処理物Wを装置内に搬入したならば、昇降手段3を下げて板状被処理物Wをクールプレート2に近接せしめ、更にN<sub>2</sub>ガスを装置内に導入し、板状被処理物Wの表面温度が200℃になる前に、雰囲気中の酸素濃度を1%以下にする。この後、酸素濃度を1%以下に維持したまま、昇降手段3を下げて板状被処理物Wをホットプレート1に近接せしめ、板状被処理物Wの表面温度が400℃以上になるまで加熱する。そして、この状態を所定時間継続した後、温度を降下せしめる。このとき、板状被処理物Wの表面温度が200℃に降温するまで雰囲気中の酸素濃度を1%以下に維持する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ウェーハやガラス基板等の板状被処理物の表面に低誘電率材料を塗布し、前記板状被処理物の表面温度が200℃まで上昇する前に雰囲気中の酸素濃度を1%以下に低減し、この後、酸素濃度を1%以下に維持したまま板状被処理物の表面温度が400℃以上になるまで加熱し、次いで前記板状被処理物の表面温度が200℃に降温するまで雰囲気中の酸素濃度を1%以下に維持することを特徴とする被膜形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載の被膜形成方法において、 $N_2$ ガスをバージすることで雰囲気中の酸素濃度を1%以下にすることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項3】 請求項1に記載の被膜形成方法において、この被膜形成方法は、1つのベーク炉内で行われ、このベーク炉内の上部にはホットプレート、下部にはクールプレートが配置され、昇降手段にて板状被処理物が選択的に前記ホットプレート及びクールプレートの何れか一方に近接せしめられることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載の被膜形成方法において、この被膜形成方法は、ダマシン法での層間絶縁膜の形成に適用されることを特徴とする被膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体ウェーハやガラス基板等の表面に被膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化についての要求は益々高まっており、ゲート長が0.15 $\mu m$ 世代に突入しつつある。この場合の配線材料として、従来のAlに代り、Cuを用いた方が次のような点で半導体素子特性の向上が図れることが分かっている。即ち、CuはAlに比べEM（エレクトロマイグレーション）耐性に優れ、低抵抗のため配線抵抗による信号遅延を低減でき、高電流密度の使用が可能、即ち、許容電流密度を3倍以上も緩和でき、配線幅を微細化できる。

【0003】しかしながら、CuはAlに比べエッチングレートのコントロールが難しいことから、CuをエッチングしないでCuの多層配線を実現する方法として銅ダマシン（象眼）法が注目されている。

【0004】図1に基づいて銅ダマシン法を説明する。まず、図1（a）に示すように、基板上にCVD法により形成される $SiO_2$ やSOGなどからなる層間絶縁膜を形成し、この上にパターン化したレジストマスクを設け、選択的エッチング、レジストマスクの除去にて同図（b）に示すように、配線溝を形成し、次いで同図（c）に示すように、バリアメタルを堆積せしめ、同図（d）に示すように、配線溝へCuを電解めっきなどによって埋め込んで下層配線を形成し、CMP（化学研

磨）によるバリアメタルとCuの研磨を行った後、同図（e）に示すように、この上に再び層間絶縁膜を形成する。以下同様にして、パターン形成したレジストマスクを介して層間絶縁膜を選択的にエッチングして、同図（f）に示すように、この層間絶縁膜にビアホール（コンタクトホール）とトレンチホール（上層配線用の溝）を形成（デュアルダマシン）し、同図（g）に示すように、これらビアホールと上層配線用の溝壁にバリアメタルを堆積せしめ、同図（h）に示すように、ビアホールと上層配線用の溝に電解めっきなどによってCuを埋め込んで上層配線を形成するようにしている。

【0005】上記したように、銅ダマシン法によって多層配線を形成する場合、ビアホールのアスペクト比（高さ／幅）を高めることが微細化において必須の要件となり、この微細化には層間絶縁膜の低誘電率化が条件となる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、誘電率の低い（ $\epsilon = 3.5$ 以下）有機又は無機SOGの使用が検討されている。しかしながら、このようなSOGを用いて銅ダマシン法によって多層配線を形成しても、多層配線形成後は該SOGの誘電率が本来有する誘電率よりも高くなってしまふ。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の原因について、有機SOGの場合には、 $Si-CH_3$ 結合（ $CH_3$ は一例）が切れて $Si-OH$ となっており、無機SOGの場合には、 $Si-H$ 結合が切れて $Si-OH$ となっており、この層間絶縁膜の構造変化に起因して、誘電率が高くなっていることを本発明者等は知見した。

【0008】更に、本発明者等は実験を繰り返し、ベーク時の酸素濃度が1%以下であれば膜減りが殆んど生じないこと、また、 $Si-CH_3$ 結合や $Si-H$ 結合が切れて $Si-OH$ となるのは、反応性が高くなる200℃以上であることについても知見した。

【0009】本発明は上記の知見に基づいてなしたものであり、その構成は、半導体ウェーハやガラス基板等の板状被処理物の表面に低誘電率材料を塗布し、前記板状被処理物の表面温度が200℃まで上昇する前に雰囲気中の酸素濃度を1%以下に低減し、この後、酸素濃度を1%以下に維持したまま板状被処理物の表面温度が400℃以上になるまで加熱し、次いで前記板状被処理物の表面温度が200℃に降温するまで雰囲気中の酸素濃度を1%以下に維持するようにした。

【0010】上記雰囲気中の酸素濃度を1%以下にする手段としては、 $N_2$ ガスをバージすることが考えられる。

【0011】また、本発明に係る被膜形成方法は、上部にはホットプレート、下部にはクールプレートが配置され、昇降手段にて板状被処理物が選択的に前記ホットプ

レート及びクールプレートの何れか一方に近接せしめられることを可能とした1つのベーク炉内で行うことが好ましい。このように、1つのベーク炉内で行うことで処理ユニットの小型化が図れるが、加熱室と冷却室に分け、これらをロードロックでつないだ装置を用いてもよい。

【0012】尚、本発明は、ダマシン法での層間絶縁膜の形成に好適するが、これに限定されるものではない。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。図2は本発明を実施する装置の概略構成図であり、この装置内には上部にホットプレート（ベークプレート）1、下部にクールプレート2、このクールプレート2を貫通して板状被処理物Wを昇降動せしめる昇降手段3が設けられている。ここで、板状被処理物Wとしては、半導体基板、ガラス基板、金属板、セラミック基板などが挙げられる。

【0014】尚、この装置には図示はしていないが、板状被処理物Wを出し入れするための開閉自在な窓部が設けられ、また、装置内にN<sub>2</sub>ガス等の雰囲気ガスを供給するガス供給管及び装置内の雰囲気ガスを排出するガス排出管が接続されている。

【0015】以上の装置を用いて板状被処理物Wの表面に被膜を形成するには、表面に未焼成の低誘電率材料の塗膜が形成された板状被処理物Wを装置内に搬入する。\*

一般式  $R_nSi(OR^1)_4-n \dots \dots \dots (I)$

（ただし、一般式（I）におけるRは炭素数1～4のアルキル基、アリール基であり、R<sup>1</sup>は炭素数が1～4のアルキル基であり、nは1～2の整数である。）

【0018】上記一般式（I）で表される化合物の具体例としては、

（イ）n=1の場合、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリプロポキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリプロポキシシラン、モノプロピルトリメトキシシラン、モノプロピルトリエトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシランなどのモノフェニルトリアルコキシシラン

（ロ）n=2の場合、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジフェニルジアルコキシシランが挙げられる。これらの（イ）及び（ロ）を少なくとも1種使用することが必要である。

\*ここで、低誘電率材料の塗膜の形成方法としては、スピンナー法、ロールコーター法、浸漬引き上げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法などで板状被処理物W上に塗布液を塗布し、溶媒を飛散させるために乾燥させ塗膜を形成する。

【0016】層間絶縁膜としては、誘電率3.5以下であることが好ましい。このような膜が形成される塗布液として有機SOG及び無機SOGが挙げられる。その有機SOGとしては、例えば炭素含有量が5～25原子量%の有機SOGが適当で、好ましい炭素含有量としては8～20原子量%ある。ここで、炭素含有量とは有機SOG中の有機基の割合を示す尺度であり、詳しくは、有機SOG形成用塗布液を調製するアルコキシシラン化合物の反応量から理論的に算出されるものであり、総元素の原子量合計に対する炭素原子量の割合である。炭素含有量が上記の範囲より小さいと有機成分が少なすぎ厚膜化できないし、また、クラックも生じやすくなる上、低誘電率という有機SOG本来の長所を失う。また、多すぎるとバリヤメタル層との密着性不足が起こり好ましくない。

【0017】上記炭素含有量を有する被膜を得るには、以下の式（I）で表されるアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも1種を含むアルコキシシラン化合物を有機溶剤中、酸触媒下で加水分解し、縮合反応して得られる化合物を含んでなる塗布液が好ましい。

【0019】所望によりこれら（イ）、（ロ）と共縮合させることのできる他の成分として、上記一般式（I）で表わされる化合物のn=0の場合、すなわち、（ハ）テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、等を用いることも有効である。これらの中で実用上好ましい化合物は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。

【0020】これらのアルコキシシラン化合物は、1種用いてもよいし、2種以上用いてもよい。具体的には、（イ）と（ハ）の2種を組み合わせた場合、若しくは（イ）と（ロ）と（ハ）の3種を組み合わせた場合、（イ）単独の場合が好適である。その際の反応モル比は、（イ）と（ハ）の2種を組み合わせた場合、（ハ）テトラアルコキシシラン1モルに対し（イ）モノアルキルトリアルコキシシラン2～6モル、好ましくは2～4モルを有機溶媒中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液が下地層との密着性に優れ好ましい。

【0021】また、（イ）と（ロ）と（ハ）の3種を組み合わせた場合、（ロ）ジアルキルジアルコキシシラン1モルに対し（ハ）テトラアルコキシシラン0.5～4

モル、好ましくは1.0～3.0モル及び(イ)モノアルキルトリアルコキシシラン0.5～4モル、好ましくは0.5～3.0モルを有機溶媒中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液が下地層との密着性に優れ好ましい。

【0022】また(イ)モノアルキルトリアルコキシシラン単独の場合は、ラダー型の加水分解縮合物が得られやすく、このラダー型は有機又は無機SOGの中で最も低誘電率の膜を形成するため好ましい。加水分解物は完全加水分解物であってもよいし、部分加水分解物であってもよい。加水分解度は水の添加量により調整することができ、目的とする有機SOG被膜の特性により、適宜、水の添加量を調整すればよいが、一般には前記一般式で表されるアルコキシシラン化合物の合計量1モルに対し1.0～10.0倍モル、好ましくは1.5～8.0倍モルの割合で反応させることが望ましい。この範囲より少なすぎると加水分解度が低くなり、被膜形成が困難であるので好ましくない。また、多すぎるとゲル化を起しやすく保存安定性が悪くなるので好ましくない。

【0023】また、酸触媒としては、従来慣用的に使用されている有機酸、無機酸いずれも使用できる。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機カルボン酸が挙げられる。無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、磷酸等の無機酸が挙げられる。

【0024】この場合、酸触媒を塗布液中の酸の濃度が、1～1,000ppm、好ましくは、5～500ppmの範囲になるように酸触媒を加えるか、又は酸と水を混合し酸水溶液として加えて、加水分解させる。加水分解反応は、通常5～100時間程度で完了する。また、室温から80℃を超えない加熱温度で、アルコキシシラン化合物を含む有機溶剤に酸触媒水溶液を滴下して反応させることにより、短い反応時間で反応を完了させることもできる。このようにして加水分解したアルコキシシラン化合物は、縮合反応を生じ、その結果、被膜形成能を有することになる。

【0025】有機溶剤としては、従来慣用的に使用されている有機溶剤が使用できる。そのようなものとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールのような多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、

ト、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのような多価アルコール誘導体、酢酸、プロピオン酸のような脂肪酸などを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、アルコキシシランの1モルに対し、10～30モル倍量の割合で用いられる。

【0026】一方、無機SOGとしては、トリアルコキシシランの酸加水分解縮合生成物を含有するアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とする溶液からなり、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定に際し、重量増加を示すものが低誘電率、耐クラック性に優れ好ましい。

【0027】上記無機SOGは、特開平9-137,121号公報記載のトリアルコキシシランをSiO<sub>2</sub>換算で1～5重量%の濃度でアルキレングリコールジアルキルエーテル中に溶解し、この溶液にトリアルコキシシラン1モル当り2.5～3.0モルの水を加え、酸触媒の存在下で加水分解縮合した後、反応混合物中の反応により生成したアルコール含有量を15重量%以下に調整することにより得られる。

【0028】上記において、トリアルコキシシランの濃度をSiO<sub>2</sub>換算で1～5重量%としたのは、ラダー構造の層間絶縁膜が得られることによる。有機であるか無機であるかに拘らず、ラダー構造とすることで、前記したように緻密な膜が形成され誘電率は低いので好ましい。

【0029】上記トリアルコキシシランとしては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、モノメトキシジプロポキシシラン、ジブトキシモノメトキシシラン、エトキシメトキシジプロポキシシラン、モノエトキシジメトキシシラン、モノエトキシジプロポキシシラン、ブトキシエトキシジプロポキシシラン、ジメトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシモノプロポキシシラン、モノブトキシジメトキシシランなどを挙げることができる。これらの中で実用上好ましい化合物は、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシランであり、中でも特にトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

【0030】次に溶媒としては、保存安定性を高めるためにアルキレングリコールジアルキルエーテルを用いることが必要である。このものを用いることにより、低級アルコールを溶媒として用いた従来方法におけるトリアルコキシシランのH-Si基の分解反応や中間に生成するシラノールの水酸基がアルコキシ基に置換する反応を抑制することができ、ゲル化を防止することができる。

【0031】このアルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレン

10

20

30

40

50

グリコールジブロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのアルキレングリコールのジアルキルエーテル類を挙げることができる。これらの中で好ましいのはエチレングリコール又はプロピレングリコールのジアルキルエーテル特にジメチルエーテルである。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、アルコキシシランの1モルに対し、10～30モル倍量の割合で用いられる。

【0032】トリアルコキシシランの加水分解を行うための水は、トリアルコキシシラン1モルに対し2.5～3.0モル、好ましくは2.8～3.0モルの範囲内の量で用いることが加水分解度を高めるために、必要である。この範囲より少なすぎると保存安定性は高くなるものの、加水分解度が低くなり加水分解物中の有機基の含有量が多くなり、被膜形成時にガスの発生が起こるし、また、多すぎると保存安定性が悪くなる。

【0033】溶媒にアルコールを用いずアルキレングリコールジアルキルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたとしてもアルコキシシランの加水分解においてはアルコキシ基に相当するアルコールが必ず生成してくるので、反応系からこの生成してくるアルコールを除去しなければならない。具体的には、アルコールを塗布液中15重量%以下、好ましくは8重量%以下まで除去しておくことが必要である。アルコール分が15重量%を超えて残存していると、 $H-Si$ 基と生成したアルコールが反応し、 $RO-Si$ 基が生成し、クラック限界が低下するし、被膜形成時にガスが発生し、前記したトラブルの原因となる。

【0034】アルコールの除去方法としては、真空度30～300mmHg、好ましくは、50～200mmHg、温度20～50℃で2～6時間減圧蒸留する方法が好適である。このようにして得られた塗布液は、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定(TG)に際し、重量増加を示すこと、及び赤外吸収スペクトルにおいて30

00 $cm^{-1}$ にピークを有しないという点で特徴づけられる。従来の塗布液例えば特開平4-216827号公報記載の塗布液の場合は熱重量測定に際し、重量減少を示すし、赤外吸収スペクトルにおいて、3000 $cm^{-1}$ 付近にピークを有し、残存アルコキシ基が存在していることを示している。層間絶縁膜として、有機又は無機SOGについて詳述したが、本発明において使用できる層間絶縁膜としてはこれらに限定されるものではない。

【0035】以上に説明した塗膜が表面に形成された板状被処理物Wを装置内に搬入したならば、昇降手段3を下げて板状被処理物Wをクールプレート2に近接せしめ、更に $N_2$ ガスを装置内に導入し、板状被処理物Wの表面温度が200℃になる前に、雰囲気中の酸素濃度を1%以下にする。

【0036】この後、酸素濃度を1%以下に維持したまま、昇降手段3を下げて板状被処理物Wをホットプレート1に近接せしめ、板状被処理物Wの表面温度が400℃以上になるまで加熱する。そして、この状態を所定時間継続した後、温度を降下せしめる。このとき、板状被処理物Wの表面温度が200℃に降温するまで雰囲気中の酸素濃度を1%以下に維持する。

【0037】尚、図示例にあってはホットプレート1を上方に、クールプレート2を下方に配置したが、逆に配置してもよい。

【0038】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、半導体ウェーハやガラス基板等の板状被処理物の表面に低誘電率材料を塗布し、これをベークして被膜を形成するにあたり、板状被処理物の表面温度が200℃以上の状態では雰囲気中の酸素濃度を1%以下に低減したので、塗膜中の $Si-CH_3$ 結合や $Si-H$ 結合が切れて $Si-OH$ となることが防止でき、低誘電率の被膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

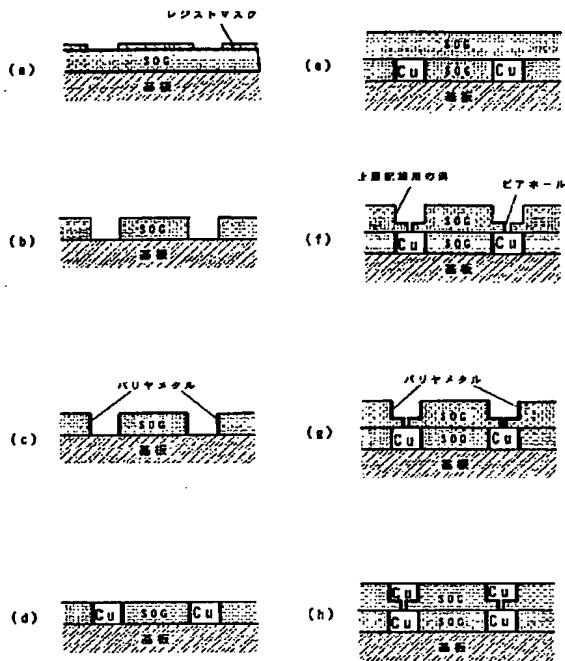
【図1】(a)～(h)は、銅ダマシン法による多層配線構造の形成工程を説明した図。

【図2】本発明の実施に用いる装置の概略構成図

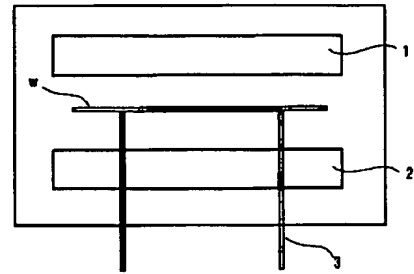
【符号の説明】

1…ホットプレート、2…クールプレート、3…昇降手段、W…板状被処理物。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 彰彦  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
 京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 5F033 MM01 RR09 RR25 SS22 WW03  
 WW04 XX24  
 5F045 AB32 AD08 AF03 BB16 CA15  
 DC63 EB19  
 5F058 AA10 AB04 AB07 AC03 AF04  
 AG01 AH01 AH02 BA20 BB04  
 BB07 BC05 BF46 BH01 BJ01  
 BJ02

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-210633

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/31

H01L 21/312

H01L 21/768

(21)Application number : 2000-018261

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.2000

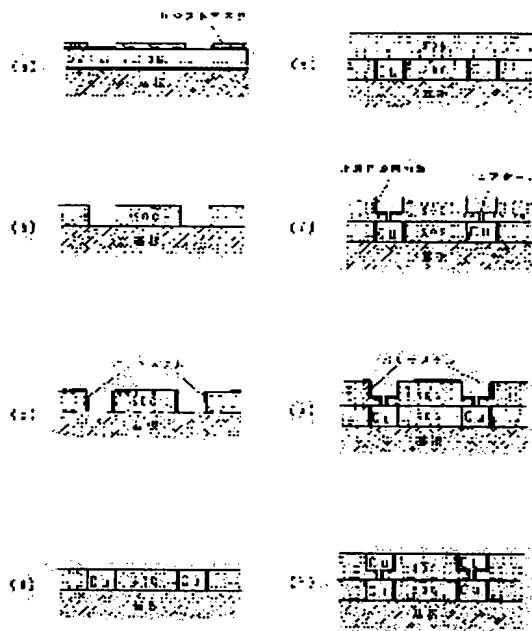
(72)Inventor : ENDO HIROKI  
AOKI TAIICHIRO  
NAKAMURA AKIHIKO

## (54) COVERING FORMATION METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To maintain permittivity at a low value when forming an interlayer insulation film by baking SOGs.

**SOLUTION:** When a plate-shaped object W to be treated, where a paint film is formed on a surface, is carried into a device, an elevation means 3 is lowered to bring the plate-shaped object W to be treated closer to a cool plate 2. Further, an N<sub>2</sub> gas is introduced into the device, and oxygen concentration in an atmosphere is set to 1% or lower, before the surface temperature of the plate-shaped object W to be treated reaches 200° C. Then, while the oxygen concentration is maintained to be 1% or lower, the elevation means 3 is lowered to bring the plate-shaped object W to be treated closer to a hot plate 1 for heating, until the surface temperature of the plate-shaped object W to be treated reaches 400° C or higher. Then, after the state is maintained for specific time, temperature is decreased. At this time, until the surface temperature of the plate-shaped object W to be treated decreases to 200° C, the oxygen concentration in an atmosphere is maintained to be 1% or lower.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A low dielectric constant ingredient is applied to the front face of tabular processed materials, such as a semiconductor wafer and a glass substrate. Before the skin temperature of said tabular processed material rises to 200 degrees C, the oxygen density in an ambient atmosphere is reduced to 1% or less. Then, the coat formation approach characterized by maintaining the oxygen density in an ambient atmosphere to 1% or less until it heats until the skin temperature of a tabular processed material becomes 400 degrees C or more, maintaining an oxygen density to 1% or less, and the skin temperature of said tabular processed material lowers the temperature subsequently to 200 degrees C.

[Claim 2] The coat formation approach characterized by making the oxygen density in an ambient atmosphere 1% or less by purging N2 gas in the coat formation approach according to claim 1.

[Claim 3] It is the coat formation approach characterized by performing this coat formation approach in one BEKU furnace in the coat formation approach according to claim 1, arranging a cool plate in the upper part in this BEKU furnace at a hot plate and the lower part, and a tabular processed material being made to approach alternatively with a rise-and-fall means by either said hot plate and the cool plate.

[Claim 4] the coat formation approach given in any 1 term of claim 1 thru/or claim 3 -- setting -- this coat formation approach -- DAMASHIN -- the coat formation approach characterized by being applied to formation of the interlayer insulation film in law.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of forming a coat in front faces, such as a semiconductor wafer and a glass substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] The demand about high integration of a semiconductor device is increasing increasingly, and gate length is rushing into 0.15-micrometer generation. As a wiring material in this case, it turns out that the direction which used Cu can aim at improvement in a semiconductor device property at the following points instead of conventional aluminum. That is, Cu can be excellent in EM (electromigration) resistance compared with aluminum, can reduce the signal delay by wiring resistance for low resistance, can ease the possibility of use of high current density, i.e., an allowable-current consistency, 3 or more times, and can carry out [detailed]-izing of the wiring width of face.

[0003] however -- as the approach of realizing the multilayer interconnection of Cu without etching Cu since control of an etching rate is difficult for Cu compared with aluminum -- copper DAMASHIN (inlaid work) -- law attracts attention.

[0004] drawing 1 -- being based -- copper DAMASHIN -- law is explained. First, as shown in drawing 1 (a), the interlayer insulation film which consists of SiO<sub>2</sub> formed by the CVD method on a substrate, SOG, etc. is formed. As the resist mask besides patternized is prepared and removal of an alternative etching and resist mask shows to this drawing (b) As a barrier metal is made to deposit and it is shown in this drawing (d) so that a wiring gutter may be formed and may be shown subsequently to this drawing (c) After embedding Cu with electrolysis plating etc. to a wiring gutter, forming lower layer wiring and performing polish of the barrier metal by CMP (chemical polishing), and Cu, as shown in this drawing (e), an interlayer insulation film is again formed on this. As an interlayer insulation film is etched alternatively and shown in this drawing (f) like the following through the resist mask which carried out pattern formation As a beer hall (contact hole) and a trench hole (slot for the upper wiring) are formed in this interlayer insulation film (dual DAMASHIN) and it is shown in this drawing (g) He embeds Cu in a beer hall and the slot for the upper wiring, and is trying to form the upper wiring in them with electrolysis plating etc., as a barrier metal is made to deposit on the groove face these beer halls and for the upper wiring and it is shown in this drawing (h).

[0005] it described above -- as -- copper DAMASHIN -- when forming a multilayer interconnection by law, it becomes indispensable requirements in detailed-izing to raise the aspect ratio (height/width of face) of a beer hall, and low dielectric constant-ization of an interlayer insulation film serves as conditions at this detailed-ization.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, use organic [ with a low (epsilon= 3.5 or less) dielectric constant ] or inorganic [ SOG ] is considered. however, such SOG -- using -- copper DAMASHIN -- even if it forms a multilayer interconnection by law, after multilayer-interconnection formation will become higher than the dielectric constant which the dielectric constant of this SOG originally has.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. did the knowledge of Si-CH<sub>3</sub> association (CH<sub>3</sub> being an example) going out in a case organic [ SOG ], and having become Si-OH at it, Si-H association going out in a case inorganic [ SOG ], and having become it with Si-OH about the above-mentioned cause, and originating in a structural change of this interlayer insulation film, and the dielectric constant being high.

[0008] Furthermore, this invention person etc. repeated the experiment, and when the oxygen density at the time of BEKU was 1% or less, film decrease carried out knowledge also about there being nothing, and Si-CH<sub>3</sub> association and Si-H coupling going out, and becoming Si-OH being 200 degrees C or more to which reactivity becomes high \*\*\*\*\*.

[0009] This invention is made based on the above-mentioned knowledge. The configuration A low dielectric constant ingredient is applied to the front face of tabular processed materials, such as a semiconductor wafer and a glass substrate. Before the skin temperature of said tabular processed material rises to 200 degrees C, the oxygen density in an ambient atmosphere is reduced to 1% or less. Then, it heated until the skin temperature of a tabular processed material became 400 degrees C or more, maintaining an oxygen density to 1% or less, and the oxygen density in an ambient atmosphere was maintained to 1% or less until the skin temperature of said tabular processed material lowered the temperature subsequently to 200 degrees C.

[0010] As a means which makes the oxygen density in the above-mentioned ambient atmosphere 1% or less, it is possible to purge N<sub>2</sub> gas.

[0011] Moreover, as for the coat formation approach concerning this invention, it is desirable to perform that a cool plate is arranged in the upper part at a hot plate and the lower part, and a tabular processed material is made to approach alternatively with a rise-and-fall means by either said hot plate and the cool plate in one BEKU furnace made possible. Thus, although the miniaturization of a processing unit can be attained by carrying out in one BEKU furnace, it may divide into a heat chamber and a cooling room, and the equipment which connected these with the load lock may be used.

[0012] In addition, although it carries out suitable [ of this invention ] to formation of the interlayer insulation film in the DAMASHIN method, it is not limited to this.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained based on an accompanying drawing below. Drawing 2 is the outline block diagram of the equipment which carries out this invention, and a rise-and-fall means 3 to penetrate a hot plate (BEKU plate) 1 in the upper part, to penetrate the cool plate 2 and this cool plate 2 in the lower part in this equipment, and to make the tabular processed material W move vertically is established. Here, as a tabular processed material W, a semi-conductor substrate, a glass substrate, a metal plate, a ceramic substrate, etc. are mentioned.

[0014] In addition, although illustration has not been carried out to this equipment, the gas exhaust pipe which discharges the controlled atmosphere in the gas supply line which the window part in which the closing motion for taking the tabular processed material W in and out is free is prepared, and supplies controlled atmospheres, such as N<sub>2</sub> gas, in equipment, and equipment is connected.

[0015] In order to form a coat in the front face of the tabular processed material W using the equipment of a more than, the tabular processed material W with which the paint film of a non-calcinated low dielectric constant ingredient was formed in the front face is carried in in equipment. Here, in order to apply coating liquid on the tabular processed material W by the spinner method, the roll coater method, the immersion Czochralski method, the spray method, screen printing, brush painting, etc. and to disperse a solvent as the formation approach of the paint film of a low dielectric constant ingredient, it is made to dry, and a paint film is formed.

[0016] As an interlayer insulation film, it is desirable that it is 3.5 or less dielectric constant. Organic [ SOG ] and inorganic [ SOG ] are mentioned as coating liquid with which such film is formed. 8-20 atomic-weight % As organic [ the / SOG ], organic [ of 5 - 25 atomic-weight % / SOG ] is suitable, and has a carbon content as a desirable carbon content, for example. Here, it is the scale which shows the rate of the organic radical in organic [ SOG ], and in detail, a

carbon content is theoretically computed from the reacting weight of the alkoxysilane compound which prepares the coating liquid for organic SOG formation, and is the rate of carbon atomic weight to the atomic-weight sum total of the total element. If a carbon content is smaller than the above-mentioned range, in [ that there are few organic components ] elapsing, being unable to carry out [ thick film ]-izing and becoming easy to produce a crack, the advantage of organic SOG original of a low dielectric constant will be lost. Moreover, if many [ too ], the lack of adhesion with a barrier metal layer happens and is not desirable.

[0017] In order to obtain the coat which has the above-mentioned carbon content, the coating liquid which comes to contain the compound which hydrolyzes the alkoxysilane compound containing at least one sort chosen from the alkoxysilane compound expressed with the following formulas (I) in an organic solvent and under an acid catalyst, and is obtained by carrying out a condensation reaction is desirable.

General formula  $R_nSi(OR_1)_{4-n}$  ..... (I)

(However, R in a general formula (I) is the alkyl group of carbon numbers 1-4, and an aryl group, the carbon number of  $R_1$  is the alkyl group of 1-4, and n is the integer of 1-2.)

[0018] As an example of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) In (b)  $n = 1$ , monomethyl trimethoxysilane, monomethyl triethoxysilane, A monomethyl tripropoxy silane, monoethyl trimethoxysilane, Monoethyl triethoxysilane, a monoethyl tripropoxy silane, Monoalkyl trialkoxysilane, such as a monopropyl TORITORI methoxy silane and monopropyl triethoxysilane, In the case of monophenyl trialkoxysilane (b)s  $n = 2$ , such as monophenyl trimethoxysilane and monophenyl triethoxysilane Dimethyl dimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, a dimethyl dipropoxy silane, Diethyl dimethoxysilane, diethyl diethoxysilane, a diethyl dipropoxy silane, Diphenyl dialkoxy silanes, such as dialkyl dialkoxy silanes, such as a dipropyl JIJIMETOKI gardenia fruit run, dipropyl diethoxysilane, and a dipropyl dipropoxy silane, diphenyl dimethoxysilane, and diphenyl diethoxysilane, are mentioned. It is required to use at least one sort of of these (b)s and (b)s.

[0019] It is also effective to use tetra-alkoxysilane, such as a tetra-ethoxy silane, the case of  $n = 0$ , i.e., the tetramethoxy (Ha) silane, of the compound expressed with the above-mentioned general formula (I), tetra-propoxysilane, and tetra-butoxysilane, etc. as other components which can carry out copolycondensation to these (\*\*)s and (\*\*) by request. Compounds practically desirable in these are a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, monomethyl trimethoxysilane, monomethyl triethoxysilane, dimethyl dimethoxysilane, and dimethyl diethoxysilane.

[0020] One sort of these alkoxysilane compounds may be used and they may be used two or more sorts. When two sorts, (\*\*) and (Ha), are combined, or when three sorts, (\*\*), (\*\*), and (Ha), are combined, specifically, a (b) independent case is suitable. The reaction mole ratio in that case is excellent [ which comes to contain the hydrolysis copolycondensation object which 2-4 mols are made to react in an organic solvent and under an acid catalyst preferably 2-6 mols of (b) monoalkyl trialkoxysilane and is obtained ] in adhesion with a substrate layer to one mol of tetra-(Ha) alkoxysilane, and desirable, when combining two sorts, (\*\*) and (Ha).

[0021] moreover, the case where three sorts, (\*\*), (\*\*), and (Ha), are combined -- (\*\*) -- it is excellent [ which comes to contain the hydrolysis copolycondensation object which 0.5-3.0 mols are made to react / 0.5-4 mols of tetra-alkoxysilane / in an organic solvent and under an acid catalyst preferably to one mol (Ha) of dialkyl dialkoxy silanes 1.0-3.0 mols and 0.5-4 mols of (b) monoalkyl trialkoxysilane, and is obtained ] in adhesion with a substrate layer, and desirable.

[0022] Moreover, the hydrolysis condensate of a ladder mold is easy to be obtained, and this ladder mold is desirable in a (b) monoalkyl trialkoxysilane independent case, in order to form the film of most a low dielectric constant in organic or inorganic [ SOG ]. Hydrolyzate may be perfect hydrolyzate and may be a partial hydrolysate. It is desirable a 1.0 to 10.0 time mol and to make it react at a rate of a mol 1.5 to 8.0 times preferably suitably to the total quantity of one mol of the alkoxysilane compound generally expressed with said general formula with the property of the organic SOG coat which can adjust whenever [ hydrolysis ] with the addition of water and is made into the purpose, although what is necessary is just to adjust the addition of water. If too fewer than this range, whenever [ hydrolysis ] will become low, and since coat formation is difficult, it is not desirable. Moreover, since a lifting and the preservation stability to

like will worsen gelation if many [ too ], it is not desirable.

[0023] moreover, the organic acid currently conventionally used idiomatically as an acid catalyst and an inorganic acid -- all can be used. As an organic acid, organic carboxylic acids, such as an acetic acid, a propionic acid, and butanoic acid, are mentioned. As an inorganic acid, inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, and phosphoric acid, are mentioned.

[0024] In this case, an acid catalyst is added, or water is mixed with an acid, and it is made to hydrolyze as an acid water solution so that 1-1,000 ppm of concentration of the acid in coating liquid may become the range of 5-500 ppm preferably about an acid catalyst. A hydrolysis reaction is usually completed in about 5 - 100 hours. Moreover, a reaction can also be made to complete by short reaction time by making an acid-catalyst water solution trickle and react to the organic solvent containing an alkoxysilane compound from a room temperature at the heating temperature which does not exceed 80 degrees C. Thus, the hydrolyzed alkoxysilane compound will occur a condensation reaction, consequently will have coat organization potency.

[0025] The organic solvent currently used idiomatically conventionally can be used as an organic solvent. As such a thing, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, Monohydric alcohol like butyl alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, Polyhydric alcohol like propylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol monopropyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, The propylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, A polyhydric-alcohol derivative like ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, and propylene glycol monoethyl ether acetate, an acetic acid, a fatty acid like a propionic acid, etc. can be mentioned. These organic solvents may be used independently, and two or more sorts may be combined and they may be used. About the amount used, it is used at a rate of the amount of 10-30 mol times to one mol of alkoxysilane.

[0026] That with which consist of a solution which, on the other hand, uses the alkylene glycol dialkyl ether containing the acidolysis condensation product of trialkoxysilane as a solvent as inorganic [ SOG ], and the coat formation component after solvent removal indicates the increment in weight to be on the occasion of thermogravimetric measurement excels in a low dielectric constant and crack-proof nature and is desirable.

[0027] After inorganic [ above-mentioned / SOG ] dissolves trialkoxysilane given in JP,9-137,121,A into the alkylene glycol dialkyl ether by 1 - 5% of the weight of concentration by SiO<sub>2</sub> conversion, adds 2.5-3.0 mols [ per one mol of trialkoxysilane ] water to this solution and carries out hydrolysis condensation under existence of an acid catalyst, it is obtained by adjusting the alcohol content generated by the reaction in a reaction mixture to 15 or less % of the weight.

[0028] In the above, it is because the interlayer insulation film of ladder structure is obtained to have made concentration of trialkoxysilane into 1 - 5 % of the weight by SiO<sub>2</sub> conversion.

Irrespective of whether it is organic or it is inorganic, as described above by considering as ladder structure, the precise film is formed, and since a dielectric constant is low, it is desirable.

[0029] as the above-mentioned trialkoxysilane -- trimethoxysilane, triethoxysilane, a tripropoxy silane, and TORIPU -- an ibis -- a gardenia fruit run, a diethoxy mono-methoxy silane, a mono-methoxy dipropoxy silane, a dibutoxy mono-methoxy silane, ethoxy methoxy propoxysilane, mono-ethoxy dimethoxysilane, a mono-ethoxy dipropoxy silane, butoxyethoxy propoxysilane, dimethoxy mono-propoxysilane, diethoxy mono-propoxysilane, mono-butoxy dimethoxysilane, etc. can be mentioned. a compound practically desirable in these -- trimethoxysilane, triethoxysilane, a tripropoxy silane, and TORIBU -- an ibis -- it is a gardenia fruit run and trimethoxysilane and triethoxysilane are desirable also in especially inside.

[0030] Next, as a solvent, in order to raise preservation stability, it is required to use the alkylene glycol dialkyl ether. By using this thing, the hydroxyl group of the silanol generated in the decomposition reaction of the H-Si radical of thoria RUKOKISHINRAN and middle in the conventional approach using lower alcohol as a solvent can control the reaction permuted by the alkoxy group, and can prevent gelation.

[0031] As this alkylene glycol dialkyl ether For example, ethylene glycol wood ether, ethylene

glycol diethylether, The ethylene glycol dipropyl ether, the ethylene glycol JIPUCHIRU ether, Diethylene-glycol wood ether, diethylene-glycol diethylether, The diethylene-glycol dipropyl ether, diethylene-glycol dibutyl ether, The dialkyl ether of alkylene glycol, such as propylene glycol wood ether, propylene glycol diethylether, the propylene glycol dipropyl ether, and propylene glycol dibutyl ether, can be mentioned. These desirable are the dialkyl ether, especially wood ether of ethylene glycol or propylene glycol. These organic solvents may be used independently, and two or more sorts may be combined and they may be used. About the amount used, it is used at a rate of the amount of 10-30 mol times to one mol of alkoxysilane.

[0032] The water for hydrolyzing trialkoxysilane is required in order that using 2.5-3.0 mols in the amount within the limits of 2.8-3.0 mols preferably may raise whenever [ hydrolysis ] to one mol of trialkoxysilane. If too fewer than this range, although preservation stability will become high, whenever [ hydrolysis ] becomes low, the content of the organic radical in hydrolyzate increases, generating of gas takes place at the time of coat formation, and if many [ too ], preservation stability will worsen.

[0033] Since the alcohol which is equivalent to an alkoxy group in hydrolysis of alkoxysilane surely generates even if it uses at least one sort which does not use alcohol for a solvent but is chosen from the alkylene glycol dialkyl ether, this alcohol to generate must be removed from the system of reaction. Specifically, it is required to remove alcohol to 8 or less % of the weight preferably 15 or less % of the weight among coating liquid. If the alcohol content remains exceeding 15 % of the weight, a H-Si radical and the generated alcohol react, a RO-Si radical generates, a crack limitation falls, and gas will occur at the time of coat formation, and will cause the above mentioned trouble at it.

[0034] as the removal approach of alcohol -- a degree of vacuum -- the approach of carrying out vacuum distillation for 2 to 6 hours at 50 - 200mmHg and the temperature of 20-50 degrees C is suitable preferably 30 to 300 mmHg. Thus, the obtained coating liquid is characterized on the occasion of thermogravimetric measurement (TG) by the coat formation component after solvent removal that the increment in weight is shown, and in that it does not have a peak in 3000cm<sup>-1</sup> in an infrared absorption spectrum. Weight reduction is shown on the occasion of thermogravimetric measurement, the case of conventional coating liquid, for example, coating liquid given in JP,4-216827,A, has a peak in the 3000cm<sup>-1</sup> neighborhood in an infrared absorption spectrum, and it is shown that the residual alkoxy group exists. As an interlayer insulation film, although it explained organic or inorganic [ SOG ] in full detail, as an interlayer insulation film which can be used in this invention, it is not limited to these.

[0035] If the tabular processed material W with which the paint film explained above was formed in the front face is carried in in equipment, before lowering the rise-and-fall means 3, making the tabular processed material W approach the cool plate 2, introducing N2 gas in equipment further and the skin temperature of the tabular processed material W becoming 200 degrees C, the oxygen density in an ambient atmosphere is made 1% or less.

[0036] Then, lower the rise-and-fall means 3 and the tabular processed material W is made to approach a hot plate 1, maintaining an oxygen density to 1% or less, and it heats until the skin temperature of the tabular processed material W becomes 400 degrees C or more. And temperature is made to descend after carrying out predetermined time continuation of this condition. At this time, the oxygen density in an ambient atmosphere is maintained to 1% or less until the skin temperature of the tabular processed material W lowers the temperature at 200 degrees C.

[0037] In addition, up, if it is in the example of illustration, a hot plate 1 may be conversely arranged, although the cool plate 2 has been arranged caudad.

[0038]

[Effect of the Invention] As explained above, it can prevent Si-CH3 association and Si-H association in a paint film going out, and becoming Si-OH, since the skin temperature of a tabular processed material reduced [ according to this invention ] the oxygen density in an ambient atmosphere to 1% or less in the condition 200 degrees C or more in having applied the low dielectric constant ingredient to the front face of tabular processed materials, such as a semiconductor wafer and a glass substrate, this, and forming a coat, and the coat of a low

dielectric constant can be obtained.

---

[Translation done.]

o

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) - (h) -- copper DAMASHIN -- drawing explaining the formation process of the multilayer-interconnection structure by law.

[Drawing 2] The outline block diagram of the equipment used for operation of this invention

[Description of Notations]

1 [ -- Tabular processed material. ] -- A hot plate, 2 -- A cool plate, 3 -- A rise-and-fall means, W

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

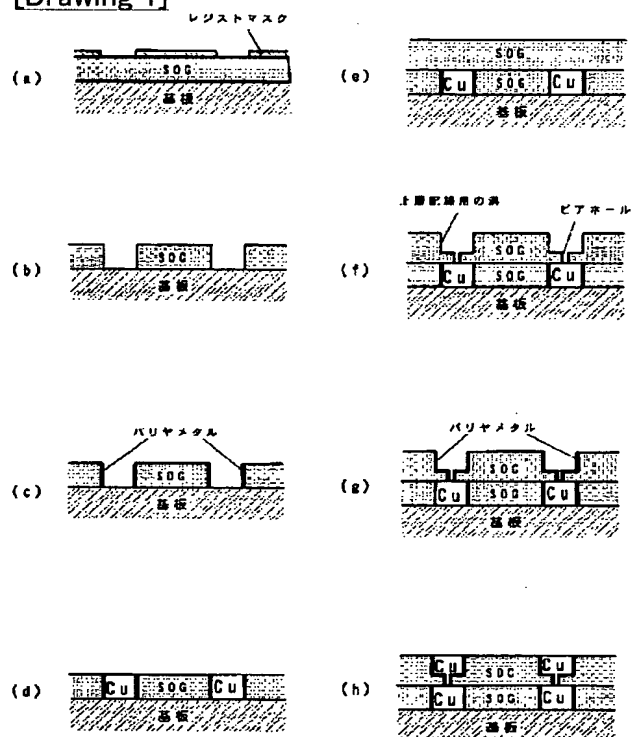
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

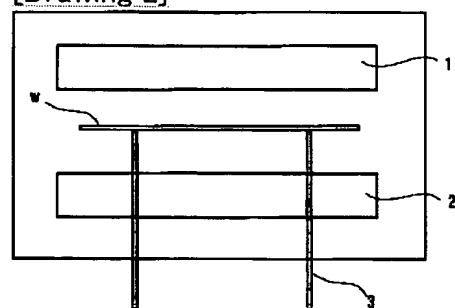
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]